

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-062616

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 2000-249519

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.2000

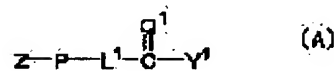
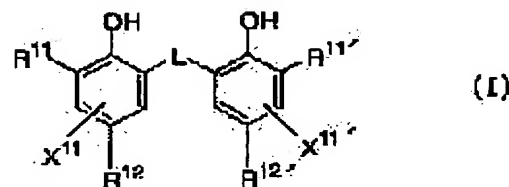
(72)Inventor : NAKAGAWA HAJIME

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material having high activity in heat development, excellent also in image preservability and having high sensitivity and rapid developability.

SOLUTION: In the heat developable photosensitive material with photosensitive silver halide, a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent for silver ions and a binder on one face of the base, a compound of formula (A) and a hydrogen bond forming compound are held on the same face and the reducing agent is a compound of formula (I) which may form a complex with the hydrogen bond forming compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-62616

(P2002-62616A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002. 2. 28)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 4

5 0 2

F I

G 0 3 C 1/498

テーマコード* (参考)

5 0 4 2 H 1 2 3

5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号

特願2000-249519 (P2000-249519)

(22) 出願日

平成12年8月21日 (2000. 8. 21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中川 肇

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外 2 名)

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 AB29

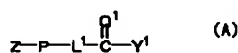
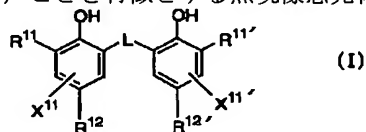
BA00 BA14 BB00 BB27 BB28
BB39 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 熱現像活性が高くかつ画像保存性にも優れ、高感度で迅速現像可能な熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀を含有する面上に一般式 (A) で表される化合物および水素結合性化合物を有し、該還元剤が下記一般式 (I) で表される化合物である (一般式 (I) で表される化合物は該水素結合性化合物と錯体を形成していてもよい) ことを特徴とする熱現像感光材料。

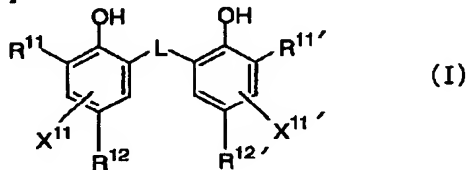


1

【特許請求の範囲】

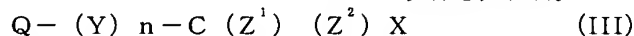
【請求項 1】 支持体の一方面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀を含有する面上に一般式 (A) で表される化合物および水素結合性化合物を有し、該還元剤が下記一般式 (I) で表される化合物である (一般式 (I) で表される化合物は該水素結合性化合物と錯体を形成していてもよい) ことを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】



[一般式 (I) において、 R^{11} および $R^{11'}$ はそれぞれ独立にアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 X^{11} および $X^{11'}$ はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 R^{11} と X^{11} 、 $R^{11'}$ と $X^{11'}$ 、 R^{12} と X^{11} 、および $R^{12'}$ と $X^{11'}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表し、 R^{13} は水素原子またはアルキル基を表す。]

【化 2】



[一般式 (III) において、 Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 Y は 2 価の連結基を表し、 n は 0 または 1 を表し、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、 X は水素原子または電子吸引性基を表す。]

【請求項 4】 バインダーが水性ラテックスであることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 バインダーの平均ガラス転移温度が 20°C ~ 60°C であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

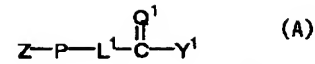
【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関する。より詳細には、熱現像活性が高くかつ画像保存性にも優れ、高感度で迅速現像可能な熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野においては、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれるようになってきている。レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、かつ高解像度および

2

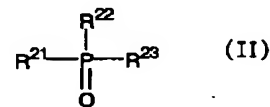
*



[一般式 (A) において、 P は酸素原子、硫黄原子または NH 基を表す。 Q^1 は酸素原子または硫黄原子を表す。 Y^1 は OH 基、 OM 基、 SH 基、 SM 基 (式中、 M は対イオンを表す) または NH_2 基を表す。 L^1 は 2 価の連結基を表す。 Z はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。]

【請求項 2】 水素結合性化合物が下記一般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【化 3】



[一般式 (II) において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち任意の 2 つは互いに結合して環を形成してもよい。]

【請求項 3】 感光性ハロゲン化銀と同一面上に、さらに下記一般式 (III) で表されるポリハロゲン化合物を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。

鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。このような熱現像感光材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することが可能になる。

【0003】 一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため、鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要である上に、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など、顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】 一方、有機銀塩を利用した、熱現像により画像を形成する方法は、例えば、米国特許 3,152,904 号明細書、同 3,457,075 号明細書、および D. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、

第9章、第279頁、1989年)に記載されている。このような熱現像感光材料は、一般に、還元可能な銀塩(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、還元剤、および必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後に高温(例えば80℃以上)に加熱したときに、還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光により形成されたハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。これらの技術は、米国特許第2,910,377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

【0005】熱現像感光材料は処理剤を必要とせず、かつ多量の廃材も排出することがない点で近年重視されてきている環境への負荷が少ない優れたシステムとして市場で広がりを見せている。しかしこのシステムは感光材料中に還元剤をあらかじめ内蔵しているため、従来の現像処理液を用いるシステムに対して、処理後の感光材料の安定保存性に劣るといった原理的な問題点があった。

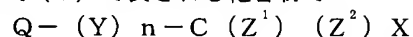
【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、熱現像活性が高くかつ画像の保存性に優れた熱現像感光材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、支持体の一方面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有する熱現像感光材料において、本明細書に定義した一般式(A)で表される化合物および水素結合性化合物を含有させ、さらに該還元剤として本明細書に定義した一般式(I)で表される化合物を使用した場合に、所望の効果を奏する優れた熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

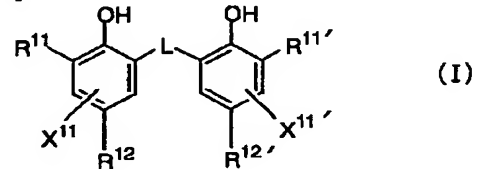
【0008】即ち、本発明によれば、支持体の一方面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀を含有する面上に一般式(A)で表される化合物および水素結合性化合物を有し、該還元剤が下記一般式(I)で表される化合物で



【一般式(III)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z¹およびZ²はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。]

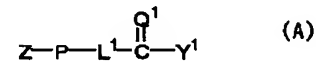
*ある(一般式(I)で表される化合物は該水素結合性化合物と錯体を形成していてもよい)ことを特徴とする熱現像感光材料が提供される。

【化4】



【一般式(I)において、R¹¹およびR^{11'}はそれぞれ独立にアルキル基を表す。R¹²およびR^{12'}はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。X¹¹およびX^{11'}はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。R¹¹とX¹¹、R^{11'}とX^{11'}、R¹²とX¹¹、およびR^{12'}とX^{11'}は、互いに結合して環を形成してもよい。Lは-S-基または-CHR¹³-基を表し、R¹³は水素原子またはアルキル基を表す。]

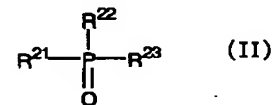
【化5】



【一般式(A)において、Pは酸素原子、硫黄原子またはNH基を表す。Q¹は酸素原子または硫黄原子を表す。Y¹はOH基、OM基、SH基、SM基(式中、Mは対イオンを表す)またはNH₂基を表す。L¹は2価の連結基を表す。Zはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。]

【0009】好ましくは、水素結合性化合物は下記一般式(II)で表される化合物である。

【化6】



【一般式(II)において、R²¹、R²²およびR²³はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、R²¹、R²²およびR²³のうち任意の2つは互いに結合して環を形成してもよい。]

【0010】好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀と同一面上に、さらに下記一般式(III)で表されるポリハロゲン化合物を有する。

【化7】

【0011】好ましくは、バインダーは水性ラテックスである。好ましくは、バインダーの平均ガラス転移温度は20℃~60℃である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像感

光材料について詳細に説明する。なお、本明細書において、「～」はその前後に記載される数値を最小値および最大値として含む範囲である。本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有するものであって、一般式 (A) で表される化合物および水素結合性化合物を有し、該還元剤が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする。このような特徴を有する熱現像感光材料は、熱現像活性が高くかつ未処理の感光材料の保存性にも優れ、高感度で迅速現像可能であるという優れた特徴を有する。

【0013】一般式 (I) で表される還元剤について詳細に説明する。一般式 (I) において、 R^{11} および $R^{11'}$ はそれぞれ独立にアルキル基を表す。具体的には、置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基であって、好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基である。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子などである。

【0014】 R^{11} および $R^{11'}$ は、より好ましくは炭素数 3～15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などである。さらに好ましくは炭素数 4～12 の 3 級アルキル基であり、その中でも *t*-ブチル基、*t*-アミル基、および 1-メチルシクロヘキシル基が特に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0015】 R^{12} および $R^{12'}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 X^{11} および $X^{11'}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基などが挙げられる。

【0016】 R^{12} および $R^{12'}$ は、好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などである。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基または *t*-ブチル基である。

【0017】 X^{11} および $X^{11'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。 R^{11} と X^{11} 、 $R^{11'}$ と $X^{11'}$ 、 R^{12} と X^{11} 、および $R^{12'}$ と $X^{11'}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。この環としては、好ましくは 5～7 員環

であり、より好ましくは飽和の 6 員環である。

【0018】L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表し、 R^{13} は水素原子またはアルキル基を表す。 R^{13} は、具体的には、置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基であって、好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基である。 R^{13} で表される無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。 R^{13} で表される置換アルキル基の置換基は、 R^{11} および $R^{11'}$ で表されるアルキル基の置換基と同様である。

【0019】L は好ましくは $-CHR^{13}-$ 基である。 R^{13} は好ましくは水素原子または炭素数 1～15 のアルキル基であり、アルキル基としては、好ましくは、炭素数 1～8 の 1 級または 2 級のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基または 2, 4, 4-トリメチルペンチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基またはイソプロピル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基または *n*-プロピル基である。

【0020】 R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は、好ましくは炭素数 2 以上のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 2～5 のアルキル基であり、さらに好ましくはエチル基またはプロピル基であり、最も好ましくはエチル基である。 R^{13} がアルキル基である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は、好ましくはアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

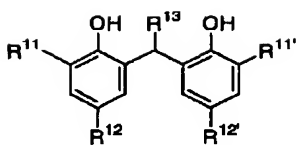
【0021】好ましくは、一般式 (I) で表される化合物において、 R^{11} および $R^{11'}$ がそれぞれ独立に 2 級または 3 級のアルキル基であり、 R^{12} および $R^{12'}$ がそれぞれ独立にアルキル基であり、L が $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基であって、 R^{13} が水素原子またはアルキル基であり、 X^{11} および $X^{11'}$ がいずれも水素原子である。

【0022】好ましくは、一般式 (I) で表される化合物において、 R^{11} および $R^{11'}$ がそれぞれ独立に 3 級アルキル基であり、 R^{12} および $R^{12'}$ がそれぞれ独立にアルキル基であり、L が $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基であって、 R^{13} がアルキル基である。好ましくは、一般式 (I) で表される化合物において、 R^{11} および $R^{11'}$ がそれぞれ独立に 3 級アルキル基であり、 R^{12} および $R^{12'}$ がそれぞれ独立に炭素数 2 以上のアルキル基であり、L が $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基であって、 R^{13} が水素原子である。

【0023】以下に一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0024】

【化 7】

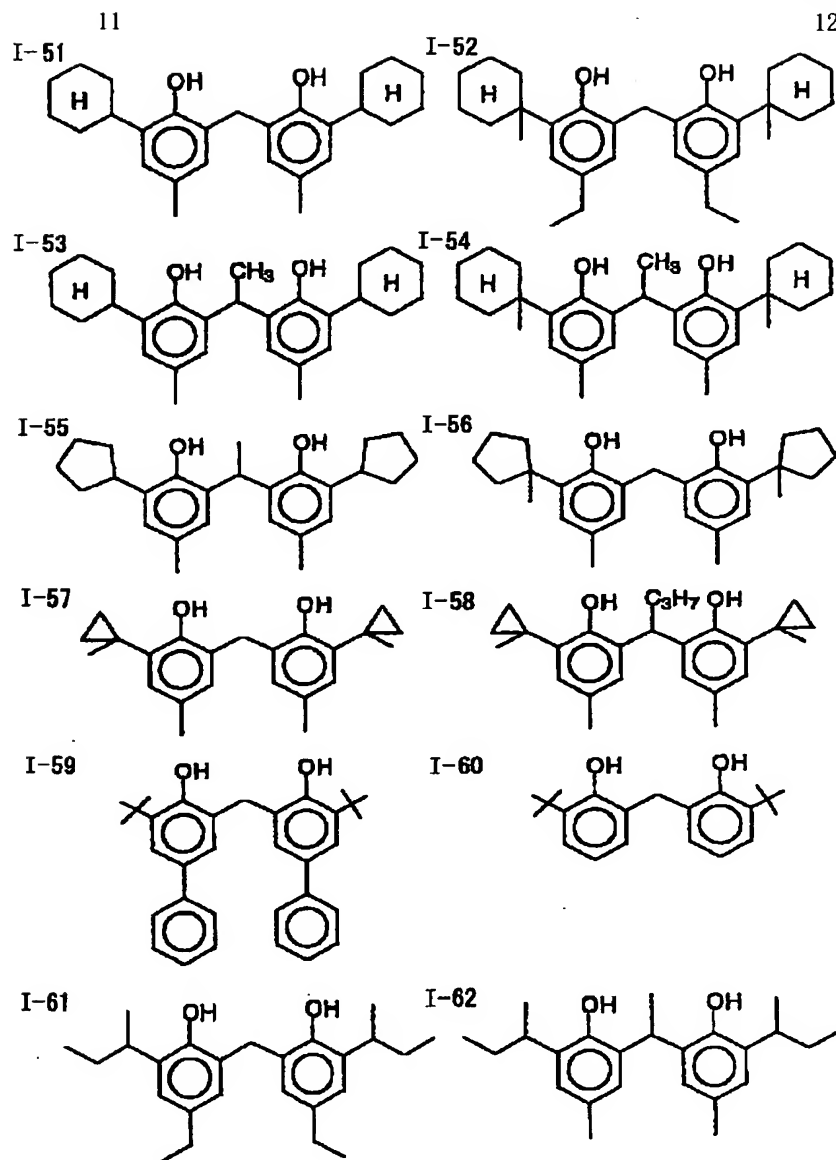


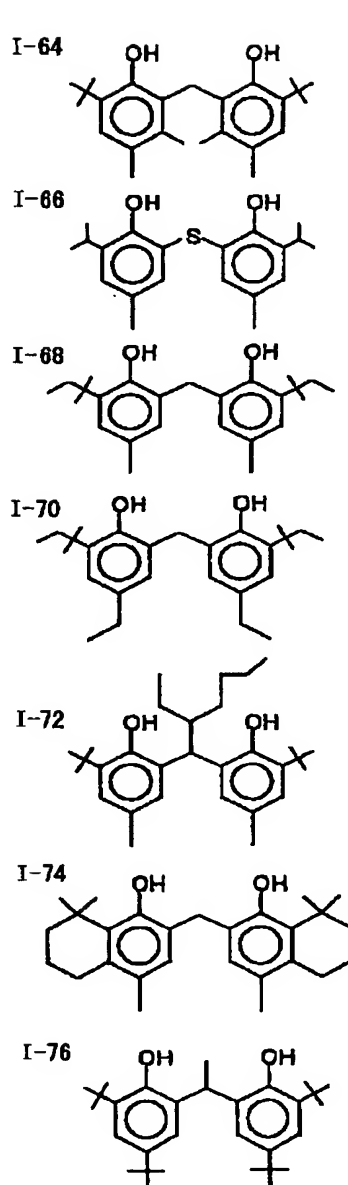
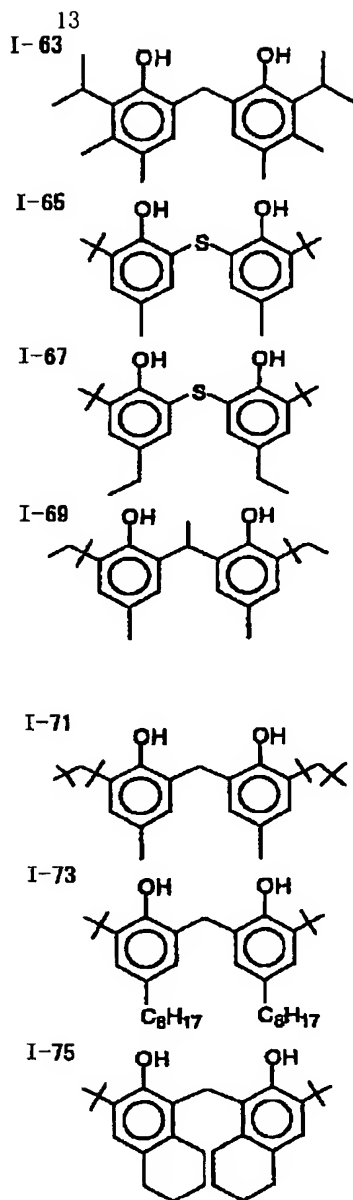
	R ¹¹	R ^{11'}	R ¹²	R ^{12'}	R ¹³
I-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
I-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
I-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
I-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
I-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-7	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
I-9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
I-10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
I-11	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H
I-12	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-13	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
I-14	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₇
I-15	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
I-16	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
I-17	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₁₁ H ₂₁
I-18	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
I-19	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
I-20	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂

【0025】

【化8】

	R ¹¹	R ^{11'}	R ¹²	R ^{12'}	R ¹³
I-21	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-22	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃
I-23	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
I-24	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉
I-25	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ SC ₁₂ H ₂₅
I-26	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-27	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
I-28	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
I-29	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
I-30	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
I-31	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H
I-32	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃
I-33	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
I-34	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H
I-35	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃
I-36	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	H
I-37	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-38	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-39	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
I-40	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
I-41	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
I-42	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-43	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
I-44	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H
I-45	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃
I-46	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
I-47	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-48	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
I-49	t-C ₄ H ₉	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
I-50	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃





【0028】本発明において、一般式（I）で表される還元剤の添加量は、0.01～5.0 g/m²であることが好ましく、0.1～3.0 g/m²であることがより好ましく、感光性ハロゲン化銀を有する面の銀1モルに対して5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モル%含まれることがさらに好ましい。還元剤は

【0029】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有させ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジェチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0030】また、固体微粒子分散法としては、還元剤

の粉末を水等の適当な溶媒中に、ボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0031】本発明の熱現像感光材料は、一般式（A）で表される化合物を含有する。以下、一般式（A）で表される化合物について説明する。一般式（A）において、Pは酸素原子、硫黄原子またはNH基を表す。Q¹は酸素原子または硫黄原子を表す。Y¹はOH基、OM基、SH基、SM基（式中、Mは対イオンを表す）また

はNH₂基を表す。

【0032】—(C=Q¹)—Y¹で表される置換基の好ましい組み合わせは、カルボキシ基、カルボン酸塩、チオカルボキシ基、チオカルボン酸塩、ジチオカルボキシ基、ジチオカルボン酸塩、カルバモイル基である。

【0033】Mは対イオンを表す。対イオンの例としては、無機あるいは有機のアンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン）、その他の金属イオン（例えば、アルミニウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン）が挙げられる。対イオンとしては、イオン性ポリマー、あるいは逆電荷を有する他の有機化合物、あるいは金属錯イオン（例えば、ヒドロキソペンタアクアアルミニウム(III)イオン、トリス(2, 2'-ビピリジン)鉄(II)イオン）も可能である。また、分子内の他の置換基と分子内塩を形成していても良い。好ましいものは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン。トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンであるが、さらに好ましいものはナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンである

【0034】一般式(A)において、L¹は2価の連結基を表す。L¹で表される連結基は、好ましくは1ないし4原子分、さらに好ましくは1ないし2原子分の長さの二価の連結基であり、更に置換基を有していてもよい。好ましい例としては—CH₂—、—CH₂CH₂—、—CH(CH₃)—、—CH(CH₂CH₃)CH₂—などを挙げる事ができる。特に好ましくは、—CH₂—である。

【0035】一般式(A)において、Zはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Zで表されるアルキル基は、直鎖、分岐、環状またはこれらの組み合わせのアルキル基であり、好ましくは炭素数1ないし40、より好ましくは1ないし30、さらに好ましくは1ないし25である。例えば、メチル、エチル、アリル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、sec-ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、tert-オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシル、ノナデシル、イコシル、ドコシル、2-ヘキシルデシル、2-エチルヘキシル、6-メチル-1-(3-メチルヘキシル)ノニル、ベンジル等が挙げられる。

【0036】Zで表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては既知のいかなる基であっても構わないが、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子）、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む、例えばモルホリ

ノ基）、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、カルバゾイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、ニトロ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、スルファモイル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、カルボキシル基またはその塩、スルホ基またはその塩、リン酸基、ヒドロキシ基、4級アンモニウム基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。例として、アリールオキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ポリアルキレンオキシアルキル基（ヒドロキシエトキシエチル基、エトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基など）、アルキルチオアルキル基（エチルチオエチル基など）などを挙げる事ができる。

【0037】Zで表されるアリール基は単環または縮合環のアリール基であり、好ましくは炭素数6～20、より好ましくは6～16、さらに好ましくは6～10であり、フェニル基またはナフチル基が好ましい。

【0038】Zで表されるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えば前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。アリール基上の置換基の好ましい置換位置は2一位であり、置換基がP、Q¹またはY¹と共に銀イオンと錯体を形成可能であることが好ましい。置換基及び置換位置の好ましい例としては、2-カルボキシ基、2-カルバモイル基、2-チオカルボキシ基、2-ジチオカルボキシ基などを挙げる事ができる。

【0039】Zで表されるヘテロ環基は、ヘテロ環が窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1個以上含む、5～7員の飽和または不飽和の単環または縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール、トリアゾール等が挙げられ、さらに好ましくはピリジン、キノリン、ピリミジン、チアジアゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくは、ピリジン、キノリン、ピリミジンである。Zで表されるヘテロ環基は置換基を有していてもよく、例えば前述のアルキル基の置換基

と同様の基が挙げられる。

【0040】Zは、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ポリエチレンオキシ基であり、更に好ましくは、フェニル基、置換フェニル基であり、特に好ましくは、2-アルキルフェニル基、2,4-ジアルキルフェニル基、2-カルボキシフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、2-チオカルボキシフェニル基である。また、Zの置換基として、写真用素材で公知のいわゆるバラスト基や、銀塩への吸着基、水溶性を付与する基を有していてもよい。置換基どうしが結合してビス型、トリス型、テトラキス型を形成してもよく、互いに重合してポリマーを形成してもよい。

【0041】一般式(A)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0042】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、一般式(A)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

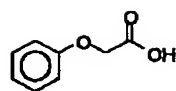
【0043】一般式(A)で表される化合物は、支持体に対して感光性ハロゲン化銀を含有する面側のいずれの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0044】一般式(A)で表される化合物の添加量は $0.01 \sim 10 \text{ mmol/m}^2$ の範囲で、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ mmol/m}^2$ 、より好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ mmol/m}^2$ の範囲である。以下に一般式(A)で表される化合物の好ましい例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

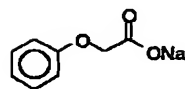
【0045】

【化11】

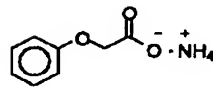
10



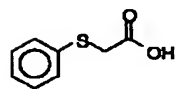
A-1



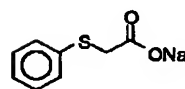
A-3



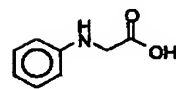
A-5



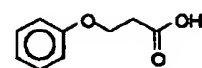
A-7



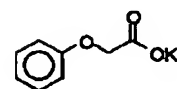
A-9



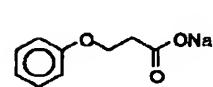
A-11



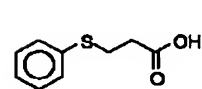
A-2



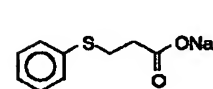
A-4



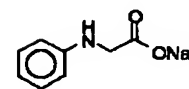
A-6



A-8



A-10



A-12

【0046】

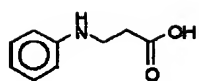
【化12】

40

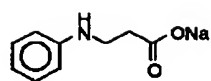
(11)

特開 2002-62616

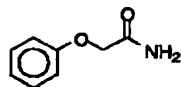
19



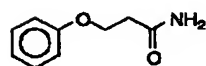
A-13



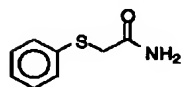
A-14



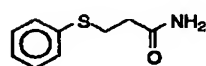
A-15



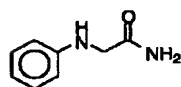
A-16



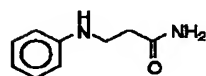
A-17



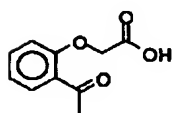
A-18



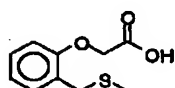
A-19



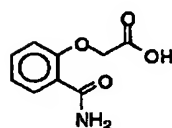
A-20



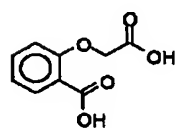
A-21



A-22

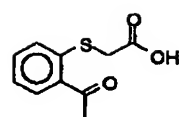


A-23

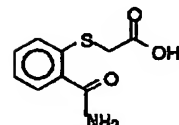


A-24

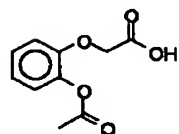
10



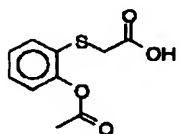
A-25



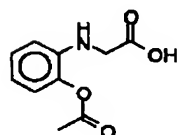
A-27



A-28



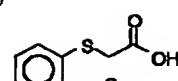
A-31



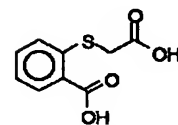
A-33

20

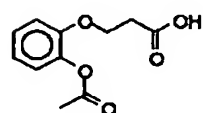
20



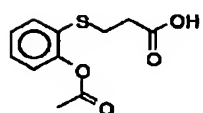
A-26



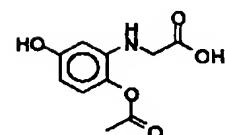
A-28



A-30



A-32



A-34

【0047】

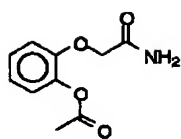
【化13】

【0048】

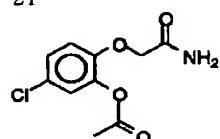
30 【化14】

21

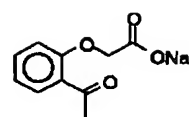
22



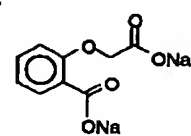
A-35



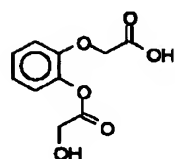
A-36



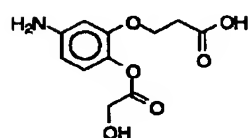
A-45



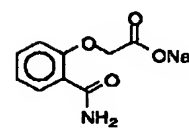
A-46



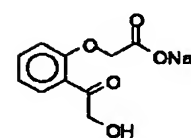
A-37



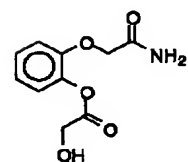
A-38



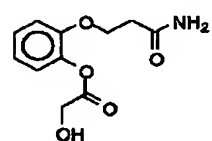
A-47



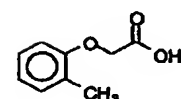
A-48



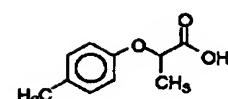
A-39



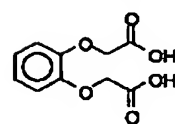
A-40



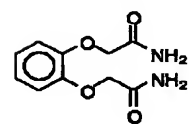
A-49



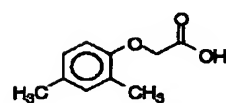
A-50



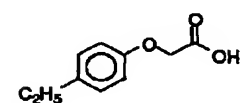
A-41



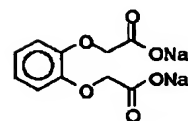
A-42



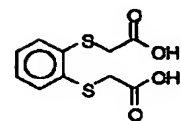
A-51



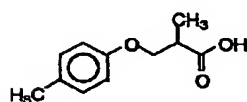
A-52



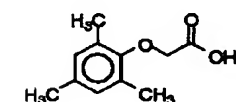
A-43



A-44



A-53



A-54

10

20

30 【0050】

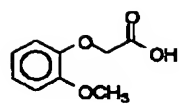
【化16】

【0049】

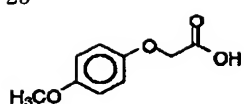
【化15】

23

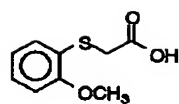
24



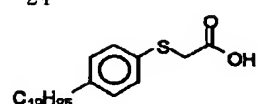
A-53a



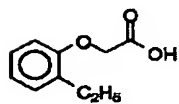
A-54a



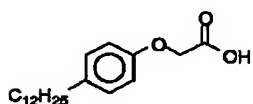
A-63



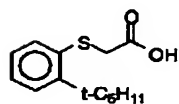
A-64



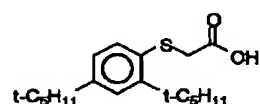
A-55



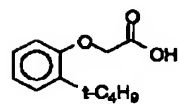
A-56



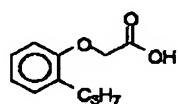
A-65



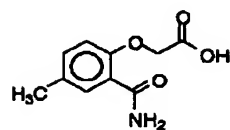
A-66



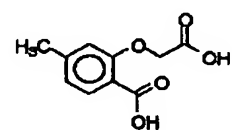
A-57



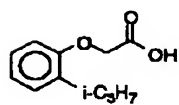
A-58



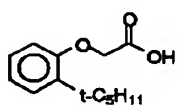
A-67



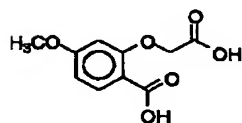
A-68



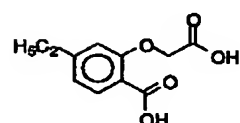
A-59



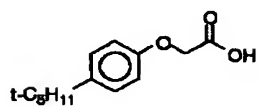
A-60



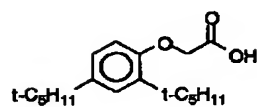
A-69



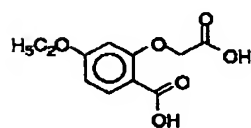
A-70



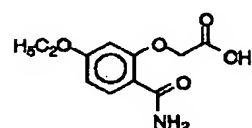
A-61



A-62



A-71



A-72

【0051】

【化17】

10

20

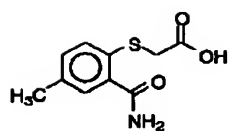
30

【0052】

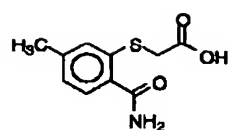
【化18】

25

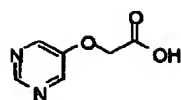
26



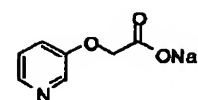
A-73



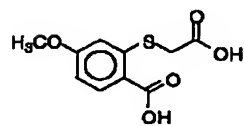
A-74



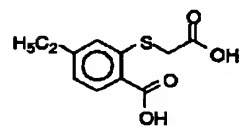
A-83



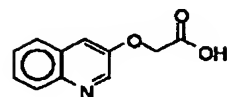
A-84



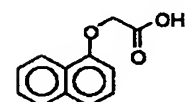
A-75



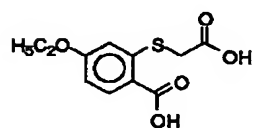
A-76



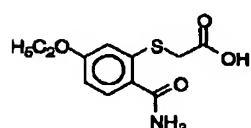
A-85



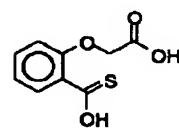
A-86



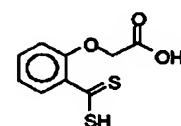
A-77



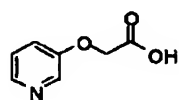
A-78



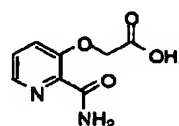
A-87



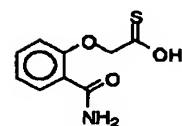
A-88



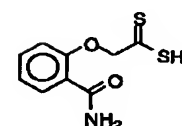
A-79



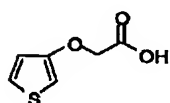
A-80



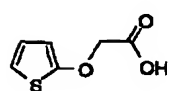
A-89



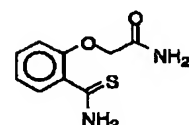
A-90



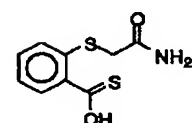
A-81



A-82



A-91



A-92

【0053】

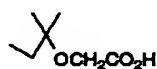
【化19】

【0054】

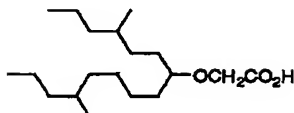
30 【化20】



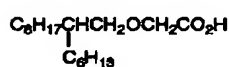
A-93



A-95



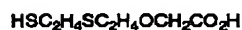
A-97



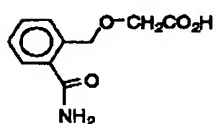
A-99



A-101



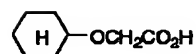
A-103



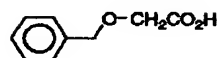
A-105



A-94



A-96



A-98



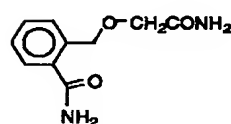
A-100



A-102



A-104



A-106

【0055】本発明の熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀と同一面上に、水素結合性化合物を有する。本発明に用いる水素結合性化合物は、一般式（I）で表される化合物の水酸基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物である。水酸基と水素結合を形成することが可能な基としては、ホスホリル基、スルホキンド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいものは、ホスホリル基、スルホキンド基、アミド基（ただし、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基

（ただし、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（ただし、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）である。

【0056】本発明においては、水素結合性化合物として前記一般式（II）で表される化合物が好ましく用いられる。一般式（II）において R^{21} 、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有して

もよく、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち任意の2つが環を形成してもよい。 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基またはアリール基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0057】 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} で表される基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などの置換または非置換アルキル基；フェニル基、*o*-クレジル基、*p*-クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などの置換または非置換アリー

ル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などの置換または非置換アルコキシ基；フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基などの置換または非置換アリールオキシ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基などの置換または非置換アミノ基；2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フラニル基、4-ピペ*

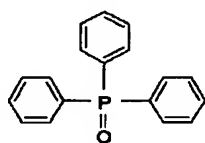
* リジニル基、8-キノリル基、5-キノリル基などのヘテロ環基が挙げられる。

【0058】 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。本発明の効果の点では R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} 、 R^{22} および R^{23} が同一の基であることが好ましい。以下に一般式 (II) で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

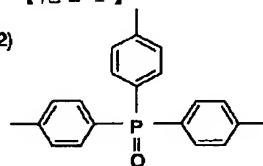
【0059】

【化 2 1】

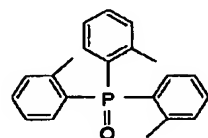
(II-1)



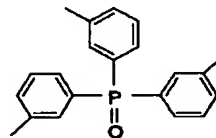
(II-2)



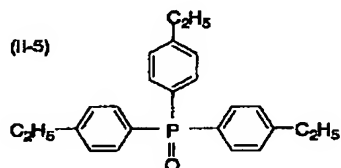
(II-3)



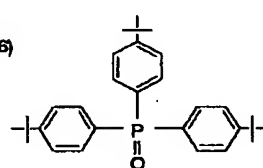
(II-4)



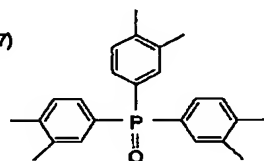
(II-5)



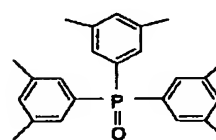
(II-6)



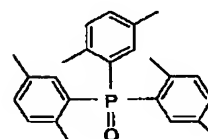
(II-7)



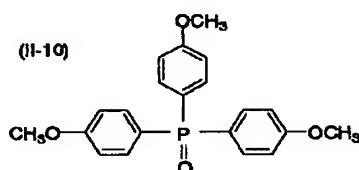
(II-8)



(II-9)



(II-10)

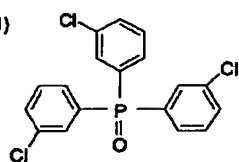


【0060】

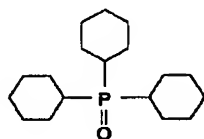
【化 2 2】

31

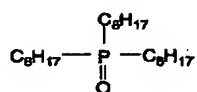
(II-11)



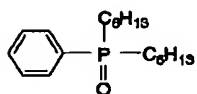
(II-13)



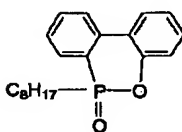
(II-15)



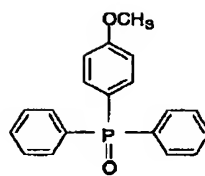
(II-17)



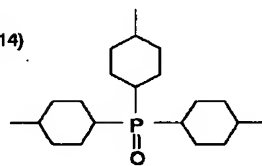
(II-19)



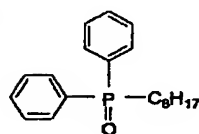
(II-12)



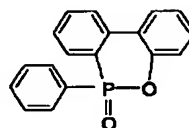
(II-14)



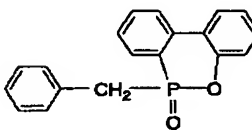
(II-16)



(II-18)



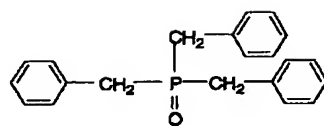
(II-20)



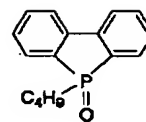
32

【0061】

【化23】

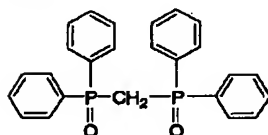
33
(II-21)

(II-22)

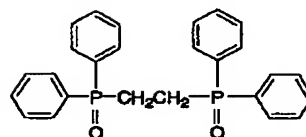


34

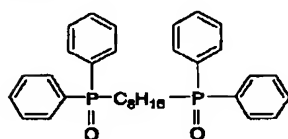
(II-23)



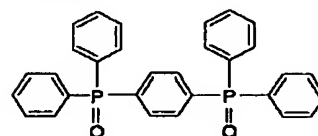
(II-24)



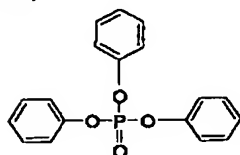
(II-25)



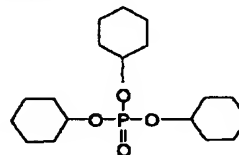
(II-26)



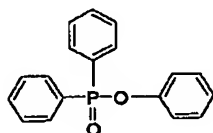
(II-27)



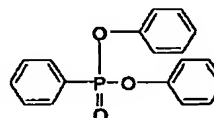
(II-28)



(II-29)

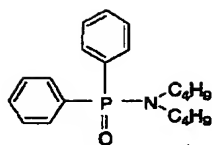


(II-30)

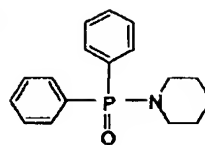


【0062】

【化24】

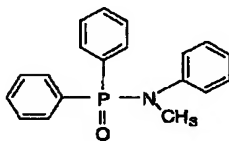
35
(II-31)

(II-32)

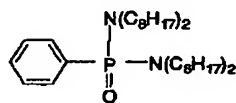


36

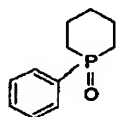
(II-33)



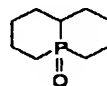
(II-34)



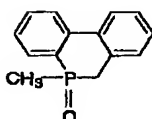
(II-35)



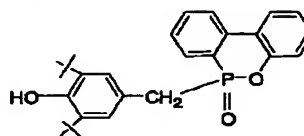
(II-36)



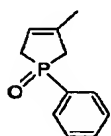
(II-37)



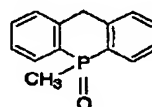
(II-38)



(II-39)



(II-40)



【0063】本発明に用いられる水素結合性化合物は、還元剤と同様に、溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態などの形態で塗布液に含有させ、感光材料に含有させることができる。本発明に用いられる水素結合性化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基やアミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成するので、還元剤との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した錯体の結晶粉末を固体分散微粒子分散物として使用することは、安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と水素結合性化合物とを粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。水素結合性化合物の使用量は、還元剤に対して、好ましくは1～200モル%であり、より好ましくは10～150モル%であり、さらに好ましくは30～100モル%である。

【0064】本発明に用いることができる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。このような非

感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号0048～0049、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開EP0962812A1号公報に記載されている。中でも、有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などが挙げられる。本発明においては、これらの有機銀塩および有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【0065】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状などが挙げられる。本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした（cはbと同じであってもよい。）とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

【0066】このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値を x （平均）としたとき、 x （平均） ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 、より好ましくは $20 \geq x$ （平均） ≥ 2.0 である。ちなみに針状とは $1 \leq x$ （平均） < 1.5 である。

【0067】りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは $1 \sim 6$ 、より好ましくは $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.1 \sim 2$ である。

【0068】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状は、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像から求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

【0069】本発明に用いる有機酸銀の製造およびその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば特開平10-62899号公報、欧州特許公開EP0803763A1号公報、欧州特許公開EP962812A1号公報を参考にすることができる。

【0070】有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことが好ましい。本発明においては、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0071】本発明において、有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【0072】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化した

ものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0073】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的には、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特願平11-98708号明細書、同11-84182号明細書に記載の方法も好ましい。

【0074】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑えるために小さいことが好ましく、具体的には $0.20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.02 \mu\text{m} \sim 0.12 \mu\text{m}$ である。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）を同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0075】ハロゲン化銀粒子の形状としては、立方体、八面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0076】本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0077】六シアノ金属錯体は水溶液中でイオンの形

で存在するので、対陽イオンは重要ではないが、対陽イオンとしては、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（*n*-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0078】六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0079】六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり、好ましくは 1×10^{-5} モル～ 1×10^{-2} モルであり、より好ましくは 1×10^{-4} モル～ 1×10^{-3} モルである。

【0080】六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0081】なお、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量%を添加した後から開始してもよく、98 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量%添加した後が特に好ましい。

【0082】これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄（II）の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となる。

【0083】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1～18 族までを示す）の第 8 族～第 10 族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第 8 族～第 10 族の金属または金属錯体の中心金属は、好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は 1 種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を 2 種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀 1 モルに対し 1×10^{-9} モル～ $1 \times$

10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの金属や金属錯体およびそれらの添加法については、特開平 7-225449 号公報、同 11-65021 号公報段落番号 0018～0024、同 11-119374 号公報段落番号 0227～0240 に記載されている。

【0084】さらに本発明に用いるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平 11-84574 号公報段落番号 0046～0050、同 11-65021 号公報段落番号 0025～0031、同 11-119374 号公報段落番号 0242～0250 に記載されている。

【0085】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤には、種々のゼラチンを使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量が 500～60,000 の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0086】本発明に用いることができる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素および添加法については、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0103～0109、同 10-186572 号公報の一般式（I）で表される化合物、同 11-119374 号公報の一般式（I）で表される色素および段落番号 0106、米国特許第 5,510,236 号明細書、同第 3,871,887 号明細書の実施例 5 に記載の色素、特開平 2-96131 号公報、特開昭 59-48753 号公報に開示されている色素、欧州特許公開 EP0803764 A1 号公報の第 19 ページ第 38 行～第 20 ページ第 35 行、特願 2000-86865 号明細書、特願 2000-102560 号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2 種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-6} ～1 モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0087】本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いられる強色増感剤としては、欧州特許公開 EP587,338 号公報、米国特許第 3,877,943 号明細書、同 4,873,184 号明細書、特開平 5-341432

号公報、同 11-109547 号公報、同 10-111543 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0088】本発明において、感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法で化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては、公知の化合物、例えば、特開平 7-128768 号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平 11-65021 号公報段落番号 0030 に記載の化合物、同 5-313284 号公報の一般式 (II)、(II I) および (IV) で示される化合物を用いることがより好ましい。

【0089】本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度である。本発明における化学増感の条件には特に制限はないが、pH は 5 ~ 8、pAg は 6 ~ 11、温度は 40 ~ 95℃ 程度である。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開 EP 293, 917 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0090】本発明に用いる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけを用いてもよいし、二種以上 (例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの) 併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては、特開昭 57-119341 号公報、同 53-106125 号公報、同 47-3929 号公報、同 48-55730 号公報、同 46-5187 号公報、同 50-73627 号公報、同 57-150841 号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で 0.2 log E 以上の差を持たせることが好ましい。

【0091】感光性ハロゲン化銀の使用量は、感光材料 1 m² 当たりの塗布銀量で示して、好ましくは 0.03 ~ 0.6 g/m² であり、より好ましくは 0.05 ~ 0.4 g/m² であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 0.4 g/m² である。また、有機銀塩 1 モルに対して、好ましくは 0.01 モル ~ 0.5 モルであり、より好ましくは 0.02 モル ~ 0.3 モルである。

【0092】本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能である。混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2

種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0093】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0094】本発明において、感光性ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する 180 分前 ~ 直前、好ましくは 60 分前 ~ 10 秒前であるが、混合方法および混合条件は本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては、添加流量とコーターへの送流量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や、N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow 著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989 年) の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0095】本発明において、有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであつてもよく、好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマーおよびコポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類 (例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類である。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0096】本発明においては、有機銀塩含有層が、溶媒の 30 質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能であり、特に 25℃ 相対湿度 60% での平衡含水率が 2 質量%以下のポリマーのラテックスからなるものが好ましい。最

も好ましい形態は、イオン伝導度が 2.5 mS/cm 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0097】ここでいうバインダーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0098】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0099】また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量 W^1 と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量 W^0 を用いて以下のように表すことができる。

25℃相対湿度60%における平衡含水率 $= \{ (W^1 - W^0) / W^0 \} \times 100$ (質量%)

【0100】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0101】本発明に用いるバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は、好ましくは2質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%～1.5質量%であり、さらに好ましくは0.02質量%～1質量%である。

【0102】本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は、好ましくは1～50000nmであり、より好ましくは5～1000nm程度である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0103】本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーとしては、好ましくは、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーが挙げられる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマ

ーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000であり、好ましくは10000～200000である。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0104】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げるができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。

- 【0105】P-1; -MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)
P-2; -MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)
P-3; -St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)
P-4; -St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)
P-5; -St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)
P-6; -St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)
P-7; -St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)
P-8; -St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)
P-9; -St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)
P-10; -VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)
P-11; -VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量670000)
P-12; -Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)
P-13; -St(70)-2EHA(27)-AA(3)-のラテックス(分子量130000)
P-14; -MMA(63)-EA(35)-AA(2)-のラテックス(分子量33000)

【0106】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA; メチルメタクリレート, EA; エチルアクリレート, MAA; メタクリル酸, 2EHA; 2-エチルヘキシルアクリレート, St; スチレン, Bu; ブタジエン, AA; アクリル酸, DVB; ジビニルベンゼン, VC; 塩化ビニル, AN; アクリロニトリル, VDC; 塩化ビニリデン, Et; エチレン, IA; イタコン酸。

【0107】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-463

5、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げるができる。

【0108】これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0109】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレンーブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレンーブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0110】本発明に好ましく用いられるスチレンーブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416などが挙げられる。

【0111】本発明に用いるバインダーに好ましく用いるポリマーのガラス転移温度（T_g）は、好ましくは10℃~80℃であり、より好ましくは15℃~70℃であり、さらに好ましくは20℃~60℃である。バインダーとしてT_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均T_gが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0112】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層には、必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は、好ましくは有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下である。

【0113】本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の質量比が好ましくは1/10~10/1であり、より好ましくは1/5~4/1である。

【0114】また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の質量比は好ましくは400~5であり、より好ましくは200~10である。

【0115】本発明において、画像形成層の全バインダー量は好ましくは0.2~30g/m²であり、より好ましくは1~15g/m²である。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0116】本発明において、有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。好ましい溶媒組成の例としては、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などが挙げられる（数値は質量%）。

【0117】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては、特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20頁第57行~第21頁第7行に開示されたものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111~0112に開示されたものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式（P）で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0118】本発明においては、カブリ防止剤として、水銀化合物を実質的に含有せず、前記一般式（III）で表されるポリハロゲン化合物を用いることが好ましい。一般式（III）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z¹およびZ²はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を

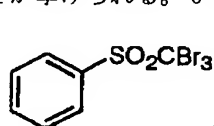
表す。Qで表されるアルキル基、アリール基またはヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。一般式 (III) において、Qは好ましくはハメットの σ_p が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。置換基である電子吸引性基の具体例としては、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホキシド基、アシル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ホスホリル基などが挙げられる。 σ_p 値は、好まし

* しくは 0.2 ~ 2.0 であり、より好ましくは 0.4 ~ 1.0 である。電子吸引性基として、特に好ましいものは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、中でもカルバモイル基が最も好ましい。

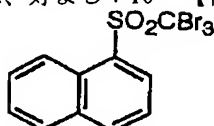
【0119】以下に一般式 (III) で表されるポリハロゲン化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0120】

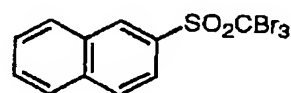
【化25】



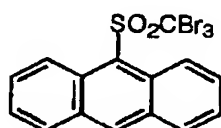
(P-1)



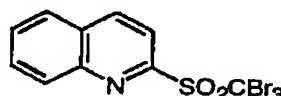
(P-2)



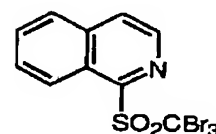
(P-3)



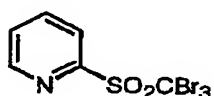
(P-4)



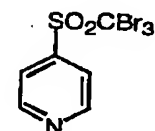
(P-5)



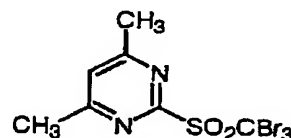
(P-6)



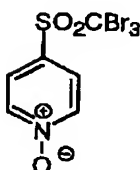
(P-7)



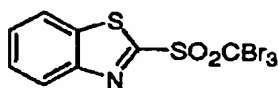
(P-8)



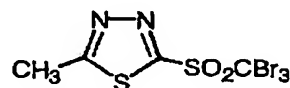
(P-9)



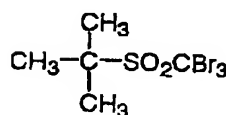
(P-10)



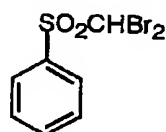
(P-11)



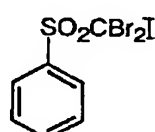
(P-12)



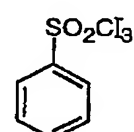
(P-13)



(P-14)



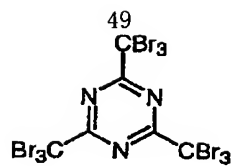
(P-15)



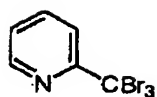
(P-16)

【0121】

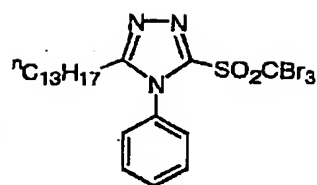
【化26】



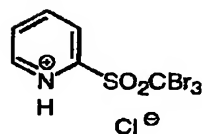
(P-17)



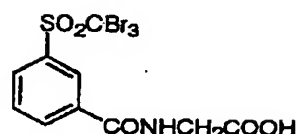
(P-18)



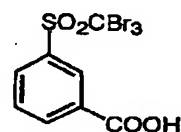
(P-19)



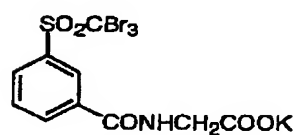
(P-20)



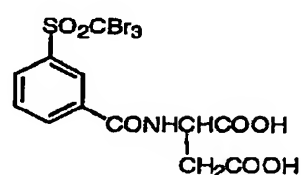
(P-21)



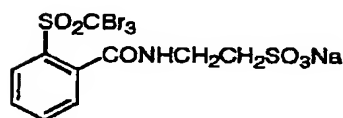
(P-22)



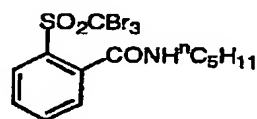
(P-23)



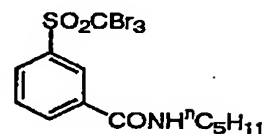
(P-24)



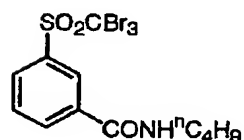
(P-25)



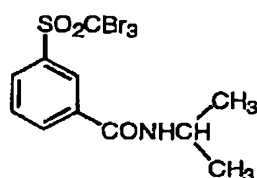
(P-26)



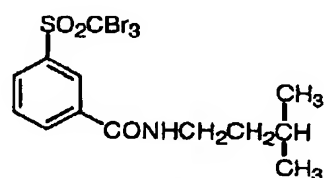
(P-27)



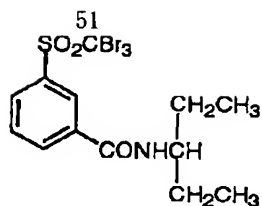
(P-28)



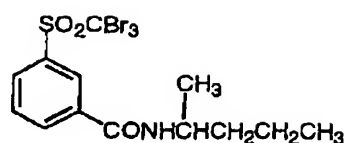
(P-29)



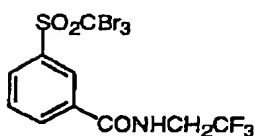
(P-30)



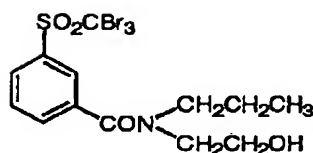
(P-31)



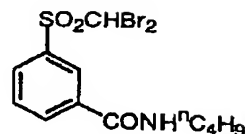
(P-32)



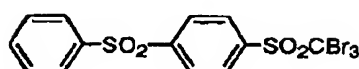
(P-33)



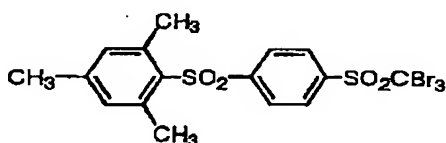
(P-34)



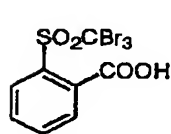
(P-35)



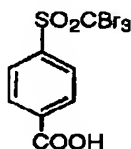
(P-36)



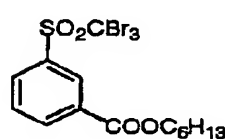
(P-37)



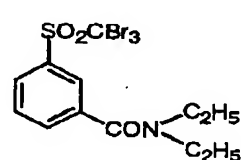
(P-38)



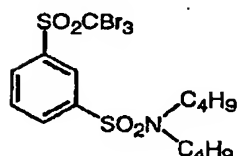
(P-39)



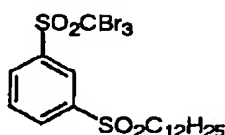
(P-40)



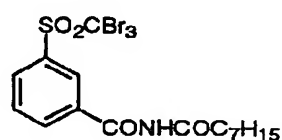
(P-41)



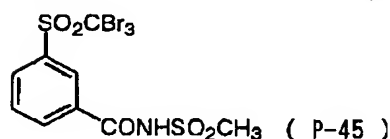
(P-42)



(P-43)



(P-44)



(P-45)

【 0 0 3 8 】

【 0 1 2 3 】本発明において、カブリ防止剤を熱現像感光材料に含有させる方法としては、前記の還元剤を感光材料に含有させる方法が挙げられ、カブリ防止剤についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【 0 1 2 4 】その他のカブリ防止剤としては特開平 1 1 ー 6 5 0 2 1 号公報の段落番号 0 1 1 3 の水銀 (II) 塩、同公報段落番号 0 1 1 4 の安息香酸類、特願平 1 1 ー 8 7 2 9 7 号明細書の式 (Z) で表されるサリチル酸誘導体、特願平 1 1 ー 2 3 9 9 5 号明細書の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平 1 1 ー 3 5 2 6 2 4 号公報の請求項 9 に係るトリアジン化合物、特開平 6 ー 1 1 7 9 1 号公報の一般式 (III) で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデンなどが挙げられる。

【 0 1 2 5 】本発明の熱現像感光材料は、カブリ防止を

目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭 5 9 ー 1 9 3 4 4 7 号公報記載の一般式 (XI) で表される化合物、特公昭 5 5 ー 1 2 5 8 1 号公報記載の化合物、特開昭 6 0 ー 1 5 3 0 3 9 号公報記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でもよいが、有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法は、粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法でもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加し

てもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル～2モルが好ましく、 1×10^{-3} モル～0.5モルがさらに好ましい。

【0126】本発明の熱現像感光材料には、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御することや、分光増感効率を向上させること、現像前後の保存性を向上させることなどを目的として、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。具体例としては、特開平10-62899号公報の段落番号0067～0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物およびその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号明細書等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0127】本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましい。色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054～0055、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第21ページ第23～48行、特開2000-35631号公報に記載されており、特に、フタラジノン類(フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)；フタラジノン類とフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸)との組合せ；フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン)；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0128】本発明において、感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については、特開平11-65021号公報段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、一般式

(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物：化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【0129】蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を

有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下含有させることが好ましい。

【0130】本発明の熱現像感光材料に超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などが挙げられる。特に好ましくは、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)が挙げられる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料 1m^2 あたりの塗布量)は、感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0131】本発明の熱現像感光材料には、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号公報段落番号0119～0120に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいが、ポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン(例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン(例えば新田ゼラチン801)などを使用することができる。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203(以上、クラレ(株)製の商品名)などが挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体 1m^2 当たり)としては、 $0.3 \sim 4.0\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0132】本発明の熱現像感光材料を特に寸法変化が問題となる印刷用途に用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては、「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などにも記載があり、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸の

コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（５．９質量％）／２－エチルヘキシルアクリレート（２５．４質量％）／スチレン（８．６質量％）／２－ヒドロキシエチルメタクリレート（５．１質量％）／アクリル酸（２．０質量％）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（６４．０質量％）／スチレン（９．０質量％）／ブチルアクリレート（２０．０質量％）／２－ヒドロキシエチルメタクリレート（５．０質量％）／アクリル酸（２．０質量％）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平１１－６８７２号明細書に記載のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平１１－１４３０５８号明細書の段落番号００２１～００２５に記載の技術、特願平１１－６８７２号明細書の段落番号００２７～００２８に記載の技術、特開２０００－１６４０９号公報の段落番号００２３～００４１に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの１０質量％～９０質量％が好ましく、特に２０質量％～８０質量％が好ましい。表面保護層（１層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体１ｍ^２当たり）は、好ましくは０．３～５．０ｇ／ｍ^２であり、より好ましくは０．３～２．０ｇ／ｍ^２である。

【０１３３】本発明において、画像形成層塗布液の調製温度は好ましくは３０℃～６５℃であり、より好ましくは３５℃～６０℃未満であり、さらに好ましくは３５℃～５５℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が３０℃～６５℃に維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【０１３４】本発明において、画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成される場合は、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成される場合は、第１画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第２画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第４，７０８，９２８号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第４，４６０，６８１号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【０１３５】本発明において、感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から、各種染料や顔料（例えばＣ．Ｉ．Ｐig

ment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15：6）を用いることができる。これらについては国際公開ＷＯ９８／３６３２２号公報、特開平１０－２６８４６５号公報、同１１－３３８０９８号公報等に詳細に記載されている。

【０１３６】本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【０１３７】熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（１）感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（２）複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、（３）感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、（４）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、

（１）または（２）の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、（３）または（４）の層として感光材料に設けられる。

【０１３８】アンチハレーション層については特開平１１－６５０２１号公報段落番号０１２３～０１２４、特開平１１－２２３８９８号公報、同９－２３０５３１号公報、同１０－３６６９５号公報、同１０－１０４７７９号公報、同１１－２３１４５７号公報、同１１－３５２６２５号公報、同１１－３５２６２６号公報等に記載されている。アンチハレーション層は、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましい。特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平１１－２３１４５７号公報等に記載されている。

【０１３９】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が０．１を越える量で使用する。光学濃度は、０．２～２であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に０．００１～１ｇ／ｍ^２程度である。

【０１４０】なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を０．１以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平１１－３５２６２６号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を３℃（deg）

以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0141】本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号公報、同63-104046号公報、同63-103235号公報、同63-208846号公報、同63-306436号公報、同63-314535号公報、特開平01-61745号公報、特願平11-276751号明細書などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0142】本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0143】本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号公報段落番号0126～0127に記載されている。マット剤の使用量は、感光材料 1m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ であり、より好ましくは $5 \sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ である。また、画像形成層面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにもよいが、ベック平滑度が30秒～2000秒であることが好ましく、特に40秒～1500秒が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0144】本発明においてバック層のマット度としては、好ましくはベック平滑度が10秒～1200秒であり、より好ましくは20秒～800秒であり、さらに好ましくは40秒～500秒である。

【0145】本発明において、マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0146】本発明に適用することのできるバック層については、特開平11-65021号公報段落番号0128～0130に記載されている。

【0147】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発し

やすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0148】本発明において、感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”（Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊）77頁～87頁に記載の各方法があり、クロムようばん、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-オトリアジンナトリウム塩、N, N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N, N-プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4, 281, 060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許第4, 791, 042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0149】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては、添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や、N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0150】本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報段落番号0132、溶剤については同公報段落番号0133、支持体については同公報段落番号0134、帯電防止または導電層については同公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同公報段落番号0136、滑り剤については特開平11-84573号公報段落番号0061～0064や特願平11-106881号明細書段落番号0049～0062に記載されている。

【0151】透明支持体としては、二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報に記載の水溶性ポリ

エステル、同10-186565号公報記載のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書段落番号0063~0080記載の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層もしくは下塗りについては、特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040~0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078~0084に記載の技術を適用することができる。

【0152】本発明の熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0153】本発明の熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについては国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0154】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で塗布・作製されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングなどの種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer 著“LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁~536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティングが好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b, 1に記載されている。また、所望により同書399頁~536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により、2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0155】本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマー株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。ここで、本発明における有機

銀塩含有層塗布液は、剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度が $400\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0156】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており、高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0157】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、欧州特許公開EP883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報~同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報~同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報~同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報に記載の技術も用いられる。

【0158】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度は $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $100\sim 1$

40℃である。現像時間は1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

【0159】熱現像の方式はプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式としては、特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて、先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は、特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることによる熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0160】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明に用いられるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar⁺、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0161】露光部および熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては、富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した*

(下塗層を有するPET支持体の作製)

(1) 下塗層塗布液の作製

下塗層塗布液処方1 (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-515GB (30質量%溶液)

234 g

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル

(平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液

21.5 g

綜研化学(株)製 MP-1000

(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)

0.91 g

蒸留水

744 ml

【0168】

下塗層塗布液処方2 (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス

158 g

*「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0162】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0163】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0164】<実施例1>

《下塗層を有するポリエチレンテレフタレート(PET)支持体の作製》

(PET支持体の作製) テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、固有粘度0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(質量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後、130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

【0165】これを、周速の異なるロールを用いて110℃で3.3倍に縦延伸し、ついでテンターを用いて130℃で4.5倍に横延伸した。この後、240℃で20秒間熱固定後、同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロール状のPET支持体を得た。

【0166】(表面コロナ処理) ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0167】

(固形分 40 質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩	
(8 質量%水溶液)	20 g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量%水溶液	10 ml
蒸留水	854 ml

【0169】

下塗層塗布液処方 3 (バック面側第 2 層用)

SnO₂/SbO

(9/1 質量比、平均粒径 0.038 μm、17 質量%分散物)	84 g
ゼラチン (10 質量%水溶液)	89.2 g
信越化学 (株) 製 メトロズ TC-5 (2 質量%水溶液)	8.6 g
綜研化学 (株) 製 MP-1000	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量%水溶液	10 ml
NaOH (1 質量%)	6 ml
プロキセル (ICI 社製)	1 ml
蒸留水	805 ml

【0170】 (2) 下塗層を有する PET 支持体の作製
上記で得たコロナ処理を施した PET 支持体の片面 (感光性層面) に、上記下塗層塗布液処方 1 を、ワイヤーバーでウェット塗布量が 6.6 ml/m² (片面当たり) になるように塗布して 180℃で 5 分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に、上記下塗層塗布液処方 2 をワイヤーバーでウェット塗布量が 5.7 ml/m² になるように塗布して 180℃で 5 分間乾燥し、この上 (バック面) に、上記下塗層塗布液処方 3 をワイヤーバーでウェット塗布量が 7.7 ml/m² になるように塗布して 180℃で 6 分間乾燥し、下塗り支持体を作製した。

【0171】《バック面塗布液の調製》

《ハレーション防止層塗布液の調製》

(1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製

後記塩基プレカーサー化合物 11 を 64 g、ジフェニルスルフォンを 28 g および花王 (株) 製界面活性剤デモール N10 g を蒸留水 220 ml と混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallon サンドグライNDERミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散し、平均粒子径 0.2 μm の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液 (a) を得た。

【0172】 (2) 染料固体微粒子分散液の調製

後記シアニン染料化合物 13 を 9.6 g および P-ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム 5.8 g を蒸留水 305 ml と混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallon サンドグライNDERミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散して平均粒子径 0.2 μm の染料固体微粒子分散液を得た。

【0173】 (3) ハレーション防止層塗布液の調製
ゼラチン 17 g、ポリアクリルアミド 9.6 g、上記

(1) で得た塩基プレカーサーの固体微粒子分散液

(a) 70 g、上記 (2) で得た染料固体微粒子分散液 56 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均

粒子サイズ 8.0 μm) 1.5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.03 g、ポリエチレンスルフォン酸ナトリウム 2.2 g、後記青色染料化合物 14 を 0.2 g、後記黄色染料化合物 15 を 3.9 g、水を 844 ml 混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0174】《バック面保護層塗布液の調製》容器を 40℃に保温し、ゼラチン 50 g、ポリスチレンスルフォン酸ナトリウム 0.2 g、N,N-エチレンビス (ビニルスルフォンアセトアミド) 2.4 g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルフォン酸ナトリウム 1 g、ベンゾイソチアゾリノン 30 mg、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩 37 mg、ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキサイド平均重合度 15] 0.15 g、C₈F₁₇SO₃K 32 mg、C₈F₁₇SO₂N (C₃H₇) (CH₂CH₂O)₄ (CH₂)₄-SO₃Na 64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合質量比 5/95) 8.8 g、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミッド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして 1.8 g、水を 950 ml 混合して、バック面保護層塗布液を調製した。

【0175】《ハロゲン化銀混合乳剤 A の調製》

(1) ハロゲン化銀乳剤 1 の調製

蒸留水 1421 ml に 1 質量%臭化カリウム溶液 3.1 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml およびフタル化ゼラチン 31.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀 22.2 g に蒸留水を加え 95.4 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 15.9 g を蒸留水にて容量 97.4 ml に希釈した溶液 B とを一定流量で 45 秒間かけて全量添加した。その後、3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンツイミダゾールの 10 質量%水溶液を 10.8 ml 添加した。

さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C と臭化カリウム 45.8 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 20 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を調製した。

【0176】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量% の 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、40 分後に後記分光増感色素 A のメタノール溶液を銀 1 モル当たり 1×10^{-3} モル加え、1 分後に 47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後に後記テルル増感剤 B をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 1.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。N, N'-ジヒドロキシー-N'-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり 3.7×10^{-3} モルおよび 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 4.9×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を調製した。

【0177】調製されたハロゲン化銀乳剤 1 中の粒子は、平均球相当径 0.046 μm 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の {100} 面比率は、クベルカム法を用いて 80% と求められた。

【0178】(2) ハロゲン化銀乳剤 2 の調製
ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 34℃ を 49℃ に変更し、溶液 C の添加時間を 30 分にして、六シアン鉄 (II) カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀分散物を調製した。さらに分光増感色素 A の添加量を銀 1 モル当たり 7.5×10^{-4} モルとし、テルル増感剤 B の添加量を銀 1 モル当たり 1.1×10^{-4} モルとし、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを銀 1 モルに対して 3.3×10^{-3} モルとした以外はハロゲン化銀乳剤 1 の調製と同様にして、ハロゲン化銀乳剤 2 を調製した。ハロゲン化銀乳剤 2 の乳剤粒子は、平均球相当径

0.080 μm 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【0179】(3) ハロゲン化銀乳剤 3 の調製
ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 34℃ を 27℃ に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀分散物を調製した。さらに分光増感色素 A を固体分散物 (ゼラチン水溶液) として用い、添加量を銀 1 モル当たり 6×10^{-3} モルとし、テルル増感剤 B の添加量を銀 1 モル当たり 5.2×10^{-4} モルとした以外はハロゲン化銀乳剤 1 の調製と同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 を調製した。ハロゲン化銀乳剤 3 の乳剤粒子は、平均球相当径 0.038 μm 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【0180】(4) ハロゲン化銀混合乳剤 A の調製
上記ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 質量%、ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 質量%、ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 質量% の割合で混合し、ベンゾチアゾリウムヨードの 1 質量% 水溶液を、銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【0181】《脂肪酸銀 (ベヘン酸銀) 分散物の調製》
ベヘン酸 (ヘンケル社製、製品名 Edenor C22-85R) 87.6 kg、蒸留水 423 リットル、5 mol/L の NaOH 水溶液 49.2 リットル、tert-ブタノール 120 リットルを混合し、75℃ にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀 40.4 kg の水溶液 206.2 リットル (pH 4.0) を用意し、10℃ にて保温した。635 リットルの蒸留水と 30 リットルの tert-ブタノールを入れた反応容器を 30℃ に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 6 分 10 秒と 60 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 7 分 20 秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 9 分 30 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃ とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75℃ になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0182】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で 20 分間攪拌放置し、25℃ に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0183】得られたベンヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【0184】乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0185】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクシオンチャンバー使用)の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベンヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後にそれぞれ装着し、冷媒の温度を調節することで 18°C の分散温度に設定した。

【0186】《還元剤分散物の調製》1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2g と水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.42\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0187】《現像促進剤分散物の調製》現像促進剤-1を10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2g と水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.51\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0188】《メルカプト化合物分散物の調製》1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト化合物の分散物を得た。得られたメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0189】《有機ポリハロゲン化合物分散物-1の調製》トリブロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2g と水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物-1を調製した。得られた分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物-1は、孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0190】《有機ポリハロゲン化合物分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物分散物-1と同様に、ただし、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチル(4-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホン)5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。得られた分散物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物-2は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0191】《有機ポリハロゲン化合物分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物分散物-1と同様に、ただし、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わり

にトリブロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20質量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が26質量%となるように希釈し、ろ過を行った。得られた分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径0.41 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物-3は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0192】《フタラジン化合物溶液の調製》8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0193】《顔料分散物の調製》C. I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し、顔料分散物を得た。得られた顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0194】《SBRラテックス40質量%の調製》下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものを、限外濾過(UF)ー精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いて、イオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデットーBLを0.22質量%になるよう添加した。さらにNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン:NH₄⁺イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。(SBRラテックス:-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス)

【0195】平均粒径0.1 μ m、濃度45質量%、25℃相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(40質量%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0196】《感光性層塗布液の調製》それぞれ上記で得た、顔料分散物を1.1g、脂肪酸銀(ベヘン酸銀)分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、還元剤分散物25g、現像促進剤分散物5.5g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1、-2、-3を5:1:3(質量

比)で総量11.4g、メルカプト化合物分散物6.2g、SBRラテックス(Tg:24℃)40質量%106g、フタラジン化合物溶液18mlを混合し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを10g加えてよく混合し、感光性層塗布液を調製した。得られた感光性層塗布液は、そのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液した。

【0197】感光性層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。また、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での粘度は、剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0198】《画像形成層面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、上記で得た顔料分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、および総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して、画像形成層面中間層塗布液を調製した。得られた中間層塗布液は、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。中間層塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0199】《画像形成層面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/リットル濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて画像形成層面保護層第1層塗布液を調製した。塗布直前に4質量%のクロムみょうばん26mlをスタチックミキサーで混合し、18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。保護層第1層塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

【0200】《画像形成層面保護層第2層塗布液の調

製》イナートゼラチン 80 g を水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合質量比 64／9／20／5／2）ラテックス 27.5 質量％液 102 g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の 5 質量％溶液を 3.2 ml、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル〔エチレンオキシド平均重合度＝15〕の 2 質量％水溶液を 3.2 ml、エアロゾール OT（アメリカンサイアナミド社製）の 5 質量％溶液を 2.3 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 0.7 μm ）4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 4.5 μm ）2.1 g、4-メチルフタル酸 1.6 g、フタル酸 4.8 g、0.5 mol/L 濃度の硫酸 44 ml、ベンゾイソチアゾリノン 10 mg に総量 650 g となるよう水を添加して、4 質量％のクロムみょうばんと 0.67 質量％のフタル酸を含有する水溶液 445 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを画像形成層面保護層第 2 層塗布液とし、8.3 ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃（No. 1 ローター，60 rpm）で 9 [mPa・s] であった。

【0201】《熱現像感光材料（試料 101）の作製》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04 g/

m² となるように、その上にバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.7 g/m² となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。バック面と反対の面に、乳剤層（ハロゲン化銀の塗布銀量 0.14 g/m²）、中間層、保護層第 1 層、保護層第 2 層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料 101 を作製した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。

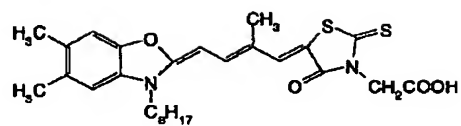
【0202】塗布はスピード 160 m/min で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を 0.10～0.30 mm とし、減圧室の圧力を大気圧に対して 196～882 Pa 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度 10～20℃ の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 23～45℃、湿球温度 15～23℃ の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃ で相対湿度 40～60% で調湿した後、膜面を 70～90℃ になるように加熱した。加熱後、膜面を 25℃ まで冷却した。

【0203】作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が 550 秒、バック面が 130 秒であった。また、感光層面側の膜面の pH を測定したところ 6.0 であった。

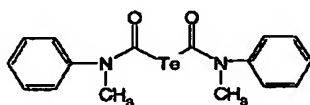
【0204】

【化 28】

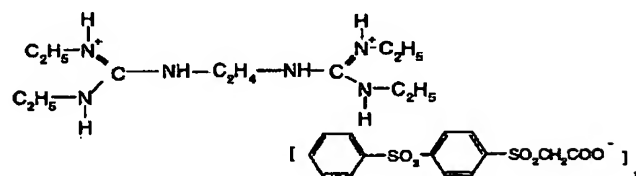
73
分光増感色素A



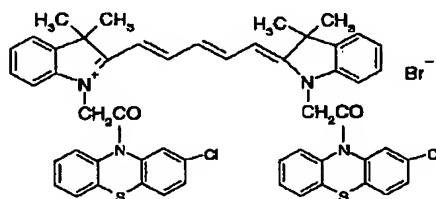
テルル増感剤B



塩基プレカーサー化合物 11



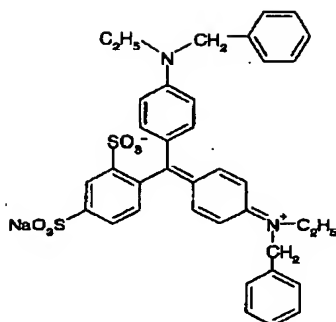
シアニン染料化合物 13



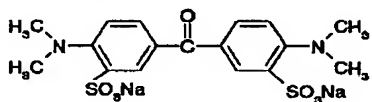
【0205】

【化29】

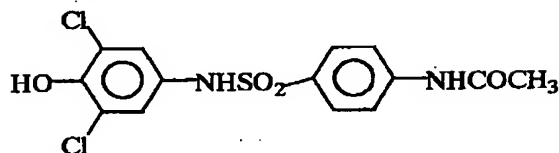
青色染料化合物14



黄色染料化合物15



現像促進剤-1



【0206】《写真性能の評価》上記で作製した熱現像感光材料を、富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW (IIIB) 出力の660nm半導体レーザー搭載) で露光・熱現像 (約120℃) し、得られた画像の評価を濃度計により行った。

【0207】上記の試料101に対して使用する一般式(I)の還元剤、一般式(A)の化合物、一般式(II)の水素結合性化合物の種類と量を表1に示したように変更した以外は試料101と同様にして試料102~122を作製した。このとき、一般式(A)で表される化合

物は等モル量のアンモニア水を含む5%のメタノール/水(1/1)溶液として、フタラジン化合物の添加の後にて添加した。また、一般式(II)で表される化合物は下記方法の分散物にて還元剤分散物の添加の後にて添加した。

【0208】《一般式(II)の化合物の分散物の調製》一般式(II)の化合物1kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液1kgに、水1.6kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて一般式(II)の化合物の濃度が25質量%になるように調製し、固体微粒子分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる添加剤粒子は、メジアン径0.45μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた分散物は、孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0209】表1において、それぞれの化合物の使用量は試料101の還元剤の使用量に対して相対モル%で示した。これらのサンプルにレーザー露光を行い、上記の方法で熱現像を行った後、各試料の最大濃度(Dmax)を測定した。さらに、各試料を60℃-50%条件下で1日間保管し、この間に増加したカブリ濃度(ΔDmin)と濃度1.0における色調の変化(ΔEab)を測定した。ΔEabは日立製カラーアナライザーC2000を用いてF2蛍光ランプを光源としたL*a*b*色空間における保存前後の色度座標から求め、試料101を100とした相対値で示した。これらの値も表1中に記載した。

【0210】

【表1】

試料No.	還元剤		一般式(A)の化合物		水素結合性化合物		最大画像濃度	感材保存性		備考
	化合物	使用量	化合物	使用量	化合物	使用量		ΔD_{\min}	ΔE_{ab}	
101	I-6	100 モル%	—	—	—	—	3.98	0.55	100	比較
102	I-6	100 モル%	A-7	5 モル%	—	—	3.95	0.50	72	比較
103	I-6	100 モル%	—	—	II-1	100 モル%	3.92	0.35	95	比較
104	I-6	100 モル%	—	—	II-1	200 モル%	3.42	0.22	88	比較
105	I-6	100 モル%	A-7	5 モル%	II-1	100 モル%	3.96	0.19	22	本発明
106	I-26	80 モル%	—	—	—	—	4.02	0.60	105	比較
107	I-26	80 モル%	A-7	5 モル%	—	—	4.01	0.49	70	比較
108	I-26	80 モル%	—	—	II-1	65 モル%	3.99	0.36	71	比較
109	I-26	80 モル%	—	—	II-1	130 モル%	3.48	0.25	73	比較
110	I-26	80 モル%	A-7	5 モル%	II-1	65 モル%	4.00	0.20	20	本発明
111	I-26	80 モル%	A-7	5 モル%	II-2	65 モル%	4.03	0.21	23	本発明
112	I-26	80 モル%	A-7	5 モル%	II-3	65 モル%	3.98	0.20	22	本発明
113	I-26	80 モル%	A-7	5 モル%	II-6	65 モル%	4.05	0.16	19	本発明
114	I-26	80 モル%	A-7	10 モル%	II-6	65 モル%	4.00	0.20	19	本発明
116	I-26	80 モル%	A-7	15 モル%	II-6	65 モル%	4.01	0.22	18	本発明
116	I-26	80 モル%	A-9	5 モル%	II-6	65 モル%	3.98	0.18	20	本発明
117	I-26	80 モル%	A-17	5 モル%	II-6	65 モル%	4.02	0.23	20	本発明
118	I-26	80 モル%	A-23	5 モル%	II-6	65 モル%	4.03	0.20	22	本発明
119	I-26	80 モル%	A-27	5 モル%	II-6	65 モル%	3.95	0.21	23	本発明
120	I-26	80 モル%	A-41	5 モル%	II-6	65 モル%	3.96	0.19	20	本発明
121	I-11	80 モル%	A-7	5 モル%	II-6	65 モル%	4.02	0.25	21	本発明
122	I-51	80 モル%	A-7	5 モル%	II-6	65 モル%	4.04	0.20	21	本発明

【0211】表1より、一般式(I)で表される還元剤に対して一般式(A)の化合物のみを用いた場合、暗画像保存性の改良効果はわずかであるが、水素結合性化合物を併用することで暗画像保存性が著しく改良することが分かる。また、水素結合性化合物のみを用いた場合には、使用量を増やすことでかぶり濃度の改良効果はある程度認められるが、色調の変化は改良されず、一方

30

【0212】〈実施例2〉

《還元剤錯体分散物の調製》2, 2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UV

40

製》実施例1の有機ポリハロゲン化合物分散物-1の調製と同様に、ただし、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにN-ブチル-3-トリブロメタン

【0214】《感光性層塗布液の調製》実施例1の感光性層塗布液の調製において、還元剤の代わりに上記で得た還元剤錯体分散物26gを用い、有機ポリハロゲン化合物として実施例1で得た有機ポリハロゲン化合物分散物-3および上記で得た有機ポリハロゲン化合物分散物-4を1:3(質量比)で総量5.7gを用い、顔料分散物の量を0.22gにした以外は同様にして、感光性層塗布液を調製した。得られた感光性層塗布液は、そのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液した。

【0215】《熱現像感光材料(試料201)の作製》実施例1の熱現像感光材料(試料101)の作製において、感光性層塗布液として上記で得られたものを用い、ハレーション防止層の黄色染料化合物15を除去した以外は同様にして、熱現像感光材料(試料201)を作製した。

50

【0216】上記の熱現像感光材料・試料201に対して使用する還元剤錯体、現像促進剤の種類と量を表2に示したように変更した他は同様にして試料202～216を作製した。それぞれの化合物の使用量は試料201の還元剤錯体の使用量に対する相対モル%で示した。こ*

*これらの試料についても実施例1と同様な評価を行った。その結果を併せて表2に示した。

【0217】

【表2】

試料No.	還元剤錯体		一般式(A)の化合物		最大画像濃度	感材保存性		備考
	化合物	使用量	化合物	使用量		D_{max}	ΔD_{min}	ΔE_{ab}
201	C-1	100 モル%	—	—	4.02	0.43	100	比較
202	C-1	100 モル%	A-7	2 モル%	3.99	0.25	30	本発明
203	C-1	100 モル%	A-7	5 モル%	4.02	0.20	26	本発明
204	C-1	100 モル%	A-7	10 モル%	4.05	0.18	24	本発明
205	C-1	100 モル%	A-7	20 モル%	4.03	0.15	23	本発明
206	C-1	100 モル%	A-7	30 モル%	3.98	0.16	20	本発明
207	C-1	100 モル%	A-66	5 モル%	4.02	0.20	22	本発明
208	C-1	100 モル%	A-72	5 モル%	4.08	0.24	25	本発明
209	C-1	100 モル%	A-87	5 モル%	4.07	0.21	23	本発明
210	C-1	100 モル%	A-41	5 モル%	4.11	0.19	18	本発明
211	C-2	100 モル%	—	—	4.10	0.40	77	比較
212	C-2	100 モル%	A-7	5 モル%	4.05	0.20	22	本発明
213	C-3	100 モル%	—	—	4.01	0.42	20	比較
214	C-3	100 モル%	A-7	5 モル%	4.04	0.20	22	本発明
215	C-4	100 モル%	—	—	3.97	0.46	25	比較
216	C-4	100 モル%	A-7	5 モル%	4.08	0.20	21	本発明

ΔE_{ab} は試料201を100とした相対値

C-1	I-26 と II-1 の 1:1 錯体
C-2	I-26 と II-2 の 1:1 錯体
C-3	I-26 と II-6 の 1:1 錯体
C-4	I-14 と II-2 の 1:1 錯体

【0218】表2から、還元剤を水素結合性化合物との錯体の形で使用しても一般式(A)の化合物を併用することで、暗熱画像保存性を著しく改良することができる。

【0219】

【発明の効果】本発明の熱現像感光材料は、熱現像活性が高く、かつ画像の保存性に優れている。